

Rec'd PCT/NL 21 DEC 2004

PCT/NL

03 / 00462

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom



REC'D 30 JUL 2003
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 21 juni 2002 onder nummer 1020923,
ten name van:

OTB GROUP B.V.

te Eindhoven

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Werkwijze alsmede inrichting voor het vervaardigen van een katalysator",
en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 11 juli 2003

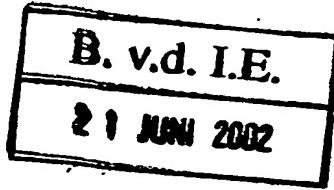
De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,

A handwritten signature in cursive script.

Mw. I.W. Scheevelenbos-de Reus

BEST AVAILABLE COPY

1020923

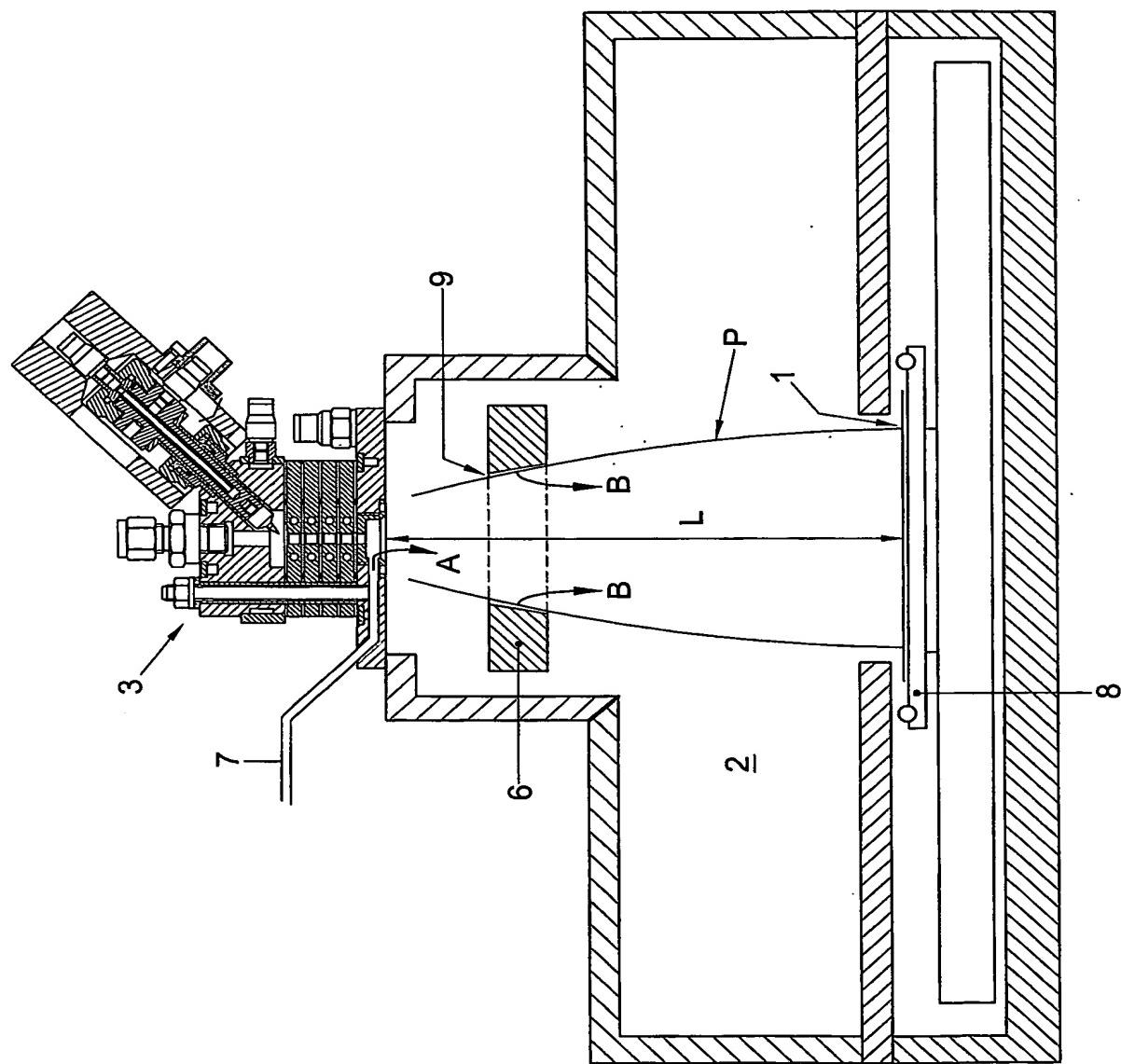


UITTREKSEL

Werkwijze voor het vervaardigen van een katalysator, waarbij een substraat (1) in een behandelingskamer (2) wordt gebracht, waarbij ten minste één plasma (P) wordt gegenereerd door ten minste één plasma-cascadebron (3), waarbij ten minste één depositiemateriaal (A, B) onder invloed van het plasma (P) op het substraat (1) wordt gedeponeerd.

De uitvinding verschaft verder een inrichting voor het vervaardigen van een katalysator, waarbij de inrichting is voorzien van ten minste één plasma-cascadebron (3) om ten minste één plasma (P) op te wekken, waarbij de inrichting middelen omvat om depositiemateriaal (A, B) in elk plasma (P) te brengen, waarbij de inrichting tevens is voorzien van substraatpositioneringsmiddelen (8) om ten minste een deel van een substraat (1) in een zodanige positie in een behandelingskamer (2) te brengen en/of houden, dat het substraat (1) contact met het genoemde plasma (P) maakt.

4020923



1020923

B. v.d. I.E.

21 JUNI 2002

P59326NL00

Titel: Werkwijze alsmede inrichting voor het vervaardigen van een katalysator

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van een katalysator.

Een dergelijke werkwijze is uit de praktijk bekend. Daarbij wordt katalysatormateriaal gebruikt dat al dan niet na een

5 activeringsbehandeling, zoals een thermische behandeling en/of reduceerstap, katalytisch actief is. Een dergelijke activeringsbehandeling kan bijvoorbeeld worden uitgevoerd nadat het katalysatormateriaal op substraten is aangebracht. De genoemde thermische behandeling wordt bijvoorbeeld toegepast om fijn verdeelde metaaloxiden om te zetten in
10 katalytisch actieve fijnverdeelde metalen.

In het algemeen worden katalysatoren toegepast als vaste gevormde lichamen met afmetingen van enkele mm's of als deeltjes met afmetingen variërende van ongeveer 300 tot minder dan 10 µm. Het is mogelijk het katalysatormateriaal als zodanig tot (poreuze) lichamen of
15 deeltjes te vormen. Voorbeelden zijn de katalysatoren op basis van ijzeroxide voor de dehydrogenering van ethylbenzeen tot styreen en voor de koolmonoxide shift conversie reactie. Raney metalen, waarvan Raney nikkel het meest bekend is, vormen een voorbeeld van kleine deeltjes die in hoofdzaak uit het katalytisch actieve materiaal bestaan. Raney nikkel
20 bestaat uit poreuze deeltjes met afmetingen van 10 tot 20 µm.

Meestal past men echter bij vaste katalysatoren zogenaamde dragers toe. Een drager is een hoog-poreus, thermostabiel materiaal waarop één of meer katalytisch actieve componenten zo mogelijk fijn verdeeld zijn aangebracht. De drager stabiliseert de vorm, afmetingen en de poreuze structuur van de katalytisch actieve lichamen of deeltjes. Tevens voorkomt
25 een drager een snelle vermindering van het katalytisch actieve oppervlak

door sinteren van de actieve deeltjes tijdens de thermische voorbehandeling en/of de katalytische reactie.

De meest gangbare drager is aluminiumoxide, dat commercieel verkrijbaar is in een grote variëteit van gevormde lichamen en poeders met oppervlakken van minder dan 1 m² per gram tot meer dan 500 m² per gram. Een ander bekend dragermateriaal is siliciumdioxide, dat commercieel ook in allerlei vormen beschikbaar is. Ook actieve kool past men vaak als dragermateriaal toe.

Men past katalysatoren toe in de vorm van een vast

10 katalysatorbed, waarbij men een stroom reactanten door een bed van katalysatorlichamen voert. Omdat de drukval niet te hoog mag zijn, moet men katalysatorlichamen gebruiken die niet te klein zijn. Uiteraard zal men dan ook hoge eisen stellen aan de mechanische sterkte van katalysatorlichamen. Bij het vullen van een katalysator-reactor mogen 15 katalysatorlichamen niet vergrizen. Een andere uitvoeringsvorm van een katalysatorbed is het wervelbed. In dat geval voert men door een bed van relatief kleine katalysatordeeltjes een stroom reactanten. De wrijving van de stroom reactanten is nu groter of gelijk aan het gewicht van het katalysatorbed. Hierdoor expandeert het katalysatorbed en komen de 20 katalysatordeeltjes in een min of meer heftige beweging. Met de relatief kleine katalysatordeeltjes van een wervelbed heeft men geen last van transportlimiteringen van reactanten en reactieproductie. Aan de andere kant kan men met een wervelbed nooit een volledige omzetting bereiken en moet men zeer hoge eisen aan de slijtvastheid van de katalysatordeeltjes 25 stellen.

Een andere vorm waarin men veelal katalysatoren toepast, is als een suspensie van relatief kleine katalysatordeeltjes in een vloeistof. Na afloop van de reactie moet men de katalysator door filtreren of centrifugerken van de vloeistof scheiden. In dit opzicht zijn relatief zware 30 katalysatordeeltjes gunstig; men kan de katalysator dan door bezinken

afscheiden van de vloeistof. Het zal duidelijk zijn dat er ook in dit geval hoge eisen aan de slijtvastheid van de katalysatoren worden gesteld. Als de katalysatordeeltjes te klein worden, kan men ze niet meer op eenvoudige wijze van de reactieproducten scheiden. In het algemeen is het voorkomen
5 van katalysatordeeltjes in het reactieproduct ontoelaatbaar. Allereerst is een verontreiniging van het reactieproduct met de katalysator bijna altijd ongewenst. Bij de productie van geneesmiddelen of bestanddelen van voedingsmiddelen is dat in de meeste gevallen zelfs geheel onacceptabel. Men past veel edelmetalen als katalysatoren toe. Het zal duidelijk zijn dat
10 een verlies van edelmetaal, gegeven de hoge prijs, economisch niet toelaatbaar is.

Uit de praktijk is bekend om een katalytisch actief materiaal als een min of meer poreuze laag op een vaste, niet poreuze onderlaag aan te brengen. Deze werkwijze kan veel voordelen hebben, bijvoorbeeld bij de
15 katalytische reiniging van uitlaatgassen van motorvoertuigen. In dit geval moet de drukval over het katalysatorbed laag zijn en mogen de katalysatorlichamen door het schudden van het voertuig niet vergruizen. Daarom maakt men veel gebruik van zogenaamde monolieten. Dit zijn gevormde cilindrische lichamen van een thermostabiel keramisch materiaal,
20 waarbinnen een honingraat-structuur van een groot aantal smalle rechte kanalen aanwezig is. Het katalytisch actieve materiaal is op de wanden van de kanalen van de monoliet aangebracht. De monolieten zijn voor gebruik doorgaans in een katalysator-reactor aangebracht. Hoewel de productie van deze monolieten in hoge mate is geperfectioneerd en de mechanische en
25 thermische stabiliteit hoog is opgevoerd, hebben dergelijke lichamen toch bezwaren. Zo is het thermisch geleidingsvermogen van de keramische monolieten relatief laag. Dit komt vooral doordat de katalysatorlichamen onderling slecht contact met elkaar maken. Ook het thermisch contact met een wand van de katalysator-reactor is slecht. Daardoor kan de
30 temperatuur van een dergelijke katalysator bij snelle ritten over autowegen

zeer hoog worden. Dit leidt tot deactivering van de katalysator. Voorts is het aanbrengen van het katalytisch actieve materiaal in de nauwe kanalen van de monolieten lastig. Men maakt hierbij gebruik van robots, die de monoliet drenken in een suspensie van het katalytisch actieve materiaal. Daarna 5 moet men de overmaat van het geïmpregneerde materiaal met perslucht uit de kanalen blazen. In bepaalde gevallen moet men meer dan eenmaal drenken in de suspensie van het katalytisch actieve materiaal. Het drenken van monolieten in een suspensie van katalysatordeeltjes kan men slechts met monolieten van een relatief geringe lengte, ongeveer 30 cm, toepassen.

10 Bij een grotere lengte gaat de dikte van de aangebrachte laag katalysator teveel variëren.

Een oplossing voor een aantal van deze problemen is het gebruik maken van een gegolfd ('corrugated') metaal of legering in de vorm van een dunne plaat. Men kan op dit metaal de katalytisch actieve laag aanbrengen en vervolgens de plaat oprollen en in opgerolde vorm fixeren. Het resultaat 15 is een cilinder met een groot aantal kanalen van zeer geringe afmetingen. Omdat het thermisch geleidingsvermogen van metalen relatief groot is, kan men warmte betrekkelijk vlot afvoeren. Wanneer men de cilinder door lassen of solderen met de wand van de reactor verbindt, wordt het 20 thermisch geleidingsvermogen veel hoger.

Ook binnen de chemische industrie past men dunne gevormde metaalplaten toe. De reactorpakkingen ontwikkeld door de Zwitserse firma Sulzer zijn hiervan een goed voorbeeld. Om twee vloeistofstromen te mengen of een vloeistofstroom in een intensief contact met een gasstroom te brengen, heeft Sulzer van gevouwen metaalblik structuren ontwikkeld die 25 als statische mengers buitengewoon effectief zijn. In destillatiecolonnes, waar een intensief contact tussen de gasstroom en de vloeistofstroom van belang is, ligt dan ook een voornaam toepassingsgebied van dergelijke pakkingen

- Het zal duidelijk zijn dat het aanbrengen van een katalytisch actieve laag op het oppervlak van een dergelijke statische menger technisch grote voordelen kan hebben. Men bewerkstelligt een zeer goed contact tussen een vloeistof- en/of gasstroom en de katalysator, waarbij het niet
- 5 meer noodzakelijk is de katalysator na de reactie door filtratie of centrifugeren te verwijderen. Een ander voordeel is dat men de katalysator, nadat deze is gedeactiveerd door een thermische behandeling, met een gasstroom, bijvoorbeeld met een waterstofstroom, in de reactor kan regenereren, wat technisch uitermate aantrekkelijk is. Met de kleine
- 10 deeltjes waarin men gebruikelijke katalysatoren gesuspendeerd in vloeistoffen toepast, is dit niet mogelijk wegens de hoge drukval. Bovendien kan men gebruik maken van het warmtegeleidingsvermogen van de metalen structuren door deze in goed thermisch contact met de wand van de reactor te brengen.
- 15 Zoals reeds is vermeld, is het aanbrengen van katalysatorlagen op niet-poreuze, vaste metaaloppervlakken bekend. Met name bij katalysatoren voor de zuivering van uitlaatgassen van automotoren past men voor de duurdere katalysatorlichamen de boven genoemde opgerolde gegolfde metaalplaten toe. Op deze platen is een katalytisch actief materiaal
- 20 aangebracht. In het algemeen is het lastig een goede hechting van een katalytisch actief materiaal op een metaaloppervlak te bewerkstelligen. Volgens de huidige stand van de techniek gaat men uit van een legering die een relatief hoog gehalte aan aluminium bevat, zoals Fecralloy of Kanthal. Bij het houden van een dergelijke legering op een verhoogde temperatuur in
- 25 een zuurstof bevattende gasatmosfeer groeien op het metaaloppervlak aluminiumoxide kristallieten, die hecht gebonden zijn aan het legeringsoppervlak. De dragermaterialen van uitlaatgaskatalysatoren, dit is meestal aluminiumoxide, hecht redelijk op de aluminiumoxide kristallieten die uit het legeringsoppervlak zijn gegroeid.

Men brengt de katalysatordeeltjes volgens een eerste werkwijze van de huidige stand van de techniek aan door de thermisch voorbehandelde gegolfde platen te dopen in een suspensie van de katalysator. Omdat de lengte van de uit de gegolfde platen gevormde cylinders in het geval van 5 uitlaatgaskatalysatoren niet groot is, zal men geen grote verschillen in dikte van de katalysatorlaag bij het verticaal uitdruipen en drogen waarnemen.

Bij andere toepassingen dan uitlaatgaskatalysatoren zal de lengte van de kanalen in de structuur groter zijn. In dat geval zal drenken en uitdruipen tot een onaanvaardbaar groot verschil in dikte van de laag leiden 10 die het katalytisch actieve materiaal bevat. Daarom sproeit men ook wel een suspensie van de katalysator op de horizontaal liggende gegolfde platen. In dat geval is het echter ook lastig om de vorming van een dikkere laag in het onderste deel van de groeven te voorkomen.

Men heeft ook voorgesteld de katalytisch actieve poreuze laag door 15 elektroforese van gesuspendeerde katalysatordeeltjes aan te brengen. In het algemeen hebben gesuspendeerde vaste stofdeeltjes een elektrostatische lading. Door tegenionen aanwezig in de vloeistoflaag rond de deeltjes wordt deze elektrostatische lading geneutraliseerd. Meestal is een deel van de laag tegenionen aanwezig in de vloeistoflaag die niet met het deeltjes 20 meebeweegt. Het vlak dat het mobiele deel van de dubbellaag afscheidt van het niet-mobiele deel staat bekend als het hydrodynamisch afschuifvlak. Wanneer men nu een elektrostatisch veld binnen een suspensie van 25 dergelijke deeltjes aanlegt, zullen de deeltjes gaan bewegen. Op deze wijze kan men vaste stofdeeltjes op een geleidend oppervlak aanbrengen. Het instellen van de concentratie van de gesuspendeerde katalysatordeeltjes in de suspensie die men bij de elektroforese gebruikt lastig. De viscositeit van de suspensie mag niet te hoog worden, terwijl de vaste deeltjes niet snel mogen bezinken.

Een voordeel van de bovengenoemde procedures volgens de stand 30 van de techniek is dat men uit kan gaan van commerciële katalysatoren.

Men kan deze katalysatoren tot een geschikte suspensie verwerken en die op de gewenste niet-poreuze oppervlakken aanbrengen. Zoals boven uiteengezet, kan dit geschieden door drenken in een suspensie van een commerciële katalysator, door het versproeien van een suspensie van een 5 dergelijke katalysator of door elektroforetisch bedekken uitgaande van een commerciële katalysator.

Met elk van deze werkwijzen blijft het evenwel lastig een goed hechtende laag met een redelijk uniforme dikte op een metaaloppervlak aan te brengen. Zo is de hechting tussen de uit de legering gegroeide 10 aluminiumoxide kristallieten en het katalysatormateriaal niet sterk. Voorts is een wezenlijk bezwaar van legeringen, zoals Fecralloy of Kanthal, dat dergelijke legeringen door de aluminiumoxide laag die op het oppervlak aanwezig is, niet goed zijn te lassen. Bovendien zijn dergelijke legeringen lastig in een gewenste vorm te brengen.

15 In de Internationale octrooiaanvraag WO 01/96234 A2 heeft men voorgesteld katalytisch actieve lagen door 'sputteren' op metallische onderlagen aan te brengen. Om een goede hechting tot stand te brengen gaat men uit van een legering die ijzer, chroom, aluminium en yttrium bevat. Tevoren worden deze legeringen gedurende 50 uur verhit in lucht bij 20 1100°C. Dit leidt tot vorming van aluminiumoxide of chroomoxide kristallieten op het legeringsoppervlak. Vervolgens bedekt men het aldus voorbehandelde legeringsoppervlak met een laag metallisch magnesium en nikkel. Dit geschiedt door sputteren, waarbij het metaal wordt verstuift door op dat metaal invallende argonionen, welke zijn gevormd in een 25 glimontlading in argon van een lage druk.

Volgens de werkwijze van de Internationale octrooiaanvraag WO 01/96234 A2 verstuift men gelijktijdig magnesium en nikkel. Om een uniforme samenstelling te verkrijgen laat men het te bedekken metaaloppervlak ronddraaien met 10 omwentelingen per minuut. Uiteraard 30 is dit alleen met relatief kleine substraten mogelijk. De in de Internationale

octrooiaanvraag WO 01/96234 A2 beschreven werkwijze bedekt geperforeerde legeringsschijfjes met een diameter van slechts 13 mm. Voor het bedekken van grotere metaal- of legeringsoppervlakken is de werkwijze van de Internationale octrooiaanvraag WO 01/96234 A2 derhalve minder geschikt.

De werkwijze van de Internationale octrooiaanvraag WO 01/96234 A2 leidt tot het aanbrengen van een laag metallische nikkel- en magnesiumatomen op het oppervlak van de thermisch voorbehandelde legering. Een dergelijke laag is niet geschikt als katalysator, aangezien de porositeit van de laag heel laag is en daarmee het geëxposeerde katalytisch actieve oppervlak eveneens gering is. Wanneer men een tweede katalytisch actieve component op de nikkel-magnesium laag aanbrengt, zoals het rhodium dat volgens de werkwijze van de Internationale octrooiaanvraag WO 01/96234 A2 in een tweede bereidingsstap wordt aangebracht, zal deze tweede component ook geen groot oppervlak exposeren. Derhalve oxydeert men volgens de werkwijze van de Internationale octrooiaanvraag WO 01/96234 A2 het magnesium en nikkel door het bedekte legeringsoppervlak in lucht of zuurstof te verhitten. Men verhit bij temperaturen van 800 tot 1000 °C en bij voorkeur bij 900 °C. Men verhit gedurende 2 tot 6 uur, bij voorkeur gedurende 4 uur.

Het zal duidelijk zijn dat de hechting van de nikkel en magnesium bevattende laag door de oxydatie nadelig wordt beïnvloed. Door de oxydatie neemt het volume van de laag toe, waardoor de aangebrachte laag onder spanning komt te staan. Ook zal de porositeit van een dergelijke laag gering zijn. Om de porositeit van de laag op te voeren, reduceert men daarom volgens de werkwijze van de Internationale octrooiaanvraag WO 01/96234 A2 het nikkeloxide in de laag door verhitten in een waterstof bevattende stroom op 900 °C gedurende 4 uur. In dat geval reduceert men uitsluitend het nikkeloxide, terwijl het magnesiumoxide niet reageert. De katalytisch meest actieve component, het rhodium, brengt men dan volgens de

werkwijze van de Internationale octrooiaanvrage WO 01/96234 A2 door sputteren op de laag verkregen na reductie van het nikkeloxide aan. Het zal duidelijk zijn dat men op deze wijze de katalytisch meest actieve component niet diep in de poriën van de poreuze laag verkregen door reductie van het 5 nikkeloxide-magnesiumoxide kan aanbrengen.

De werkwijze volgens de Internationale octrooiaanvrage WO 01/96234 A2 heeft dus de volgende bezwaren. De gewenste configuratie van een katalytisch actieve component op een poreuze drager is alleen te bewerkstelligen door het primair aangebrachte mengsel van een onedel en 10 een minder onedel metaal eerst te oxyderen en daarna het minder onedele metaaloxide te reduceren. Het is duidelijk dat op deze wijze de poreuze structuur van de aangebrachte laag niet goed is in te stellen. Ook de verdeling van een vervolgens aan te brengen katalytisch meer actieve component is volgens de werkwijze van de Internationale octrooiaanvraage 15 WO 01/96234 A2 moeilijk te beheersen. Daarnaast is het met deze werkwijze niet mogelijk om katalysatoren volgens een in-line proces te vervaardigen. Derhalve is deze werkwijze uit commercieel oogpunt relatief weinig aantrekkelijk. Bovendien gaat tijdens de vervaardiging van 20 katalysatoren volgens deze werkwijze een relatief groot deel van het katalysatormateriaal verloren doordat slechts een klein deel van het materiaal daadwerkelijk met de substraten in contact komt en vervolgens op de substraten achterblijft. Derhalve is de bekende werkwijze kostbaar en milieubelastend.

De onderhavige uitvinding beoogt de nadelen van de bekende 25 werkwijsen op te heffen onder behoud van de voordelen daarvan. In het bijzonder beoogt de uitvinding een werkwijze om bij voorkeur poreuze, goed hechtende katalysatorlagen met een uniforme, goed in te stellen chemische samenstelling op substraten aan te brengen.

Volgens de uitvinding wordt de werkwijze hiertoe gekenmerkt, 30 doordat een substraat in een behandelingskamer wordt gebracht, waarbij

ten minste één plasma wordt gegenereerd door ten minste één plasma-cascadebron, waarbij ten minste één depositiemateriaal onder invloed van het plasma op het substraat wordt gedeponeerd.

Op deze manier blijkt het depositiemateriaal relatief uniform, op 5 een goed te controleren wijze op het substraat te worden aangebracht. Bovendien kan op deze manier een goede porositeit van het gedeponeerde materiaal worden verkregen. Het uit de cascadebron stromende plasma heeft doorgaans een relatief hoge uitstroomsnelheid, zodat het plasma nauwkeurig op het substraat kan worden gericht om het depositiemateriaal 10 daarop te deponeren. Hiertoe kan de druk in de behandelingskamer relatief laag worden gehouden ten opzichte van de druk in elke cascadebron. Verder kunnen in het plasma gevormde ionen bijvoorbeeld door het plasma en/of een geschikt elektrisch veld naar een te bedekken oppervlak van het substraat worden versneld ten behoeve van de depositie op dat substraat.

15 Met de werkwijze volgens de uitvinding kunnen katalysatoren worden vervaardigd die bestemd zijn voor diverse doeleinden. De vele voordelige toepassingsmogelijkheden omvatten bijvoorbeeld poreuze katalysatoren die bij een Fischer-Tropsch synthese worden gebruikt om van kleine koolwaterstoffen, zoals methaan, lange synthetische ketens te 20 vormen. Andere voorbeelden van mogelijke toepassingen zijn in het bovenstaande reeds genoemd.

Het genoemde depositiemateriaal omvat bij voorkeur ten minste 25 één katalysatormateriaal dat, al dan niet na een activeringsbehandeling zoals een reduceerstap, katalytisch actief is. De verdeling van de katalytisch actieve component over het oppervlak van het substraat is goed te beheersen door toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding. Voorbeelden van katalytisch actieve elementen zijn nikkel, koper, platina en palladium. Daarnaast kan het genoemde depositiemateriaal bijvoorbeeld 30 ten minste één dragermateriaal omvatten, welk materiaal van zichzelf of na een verdere behandeling geschikt is om het katalysatormateriaal te dragen.

Bij voorkeur worden het katalysatormateriaal en het dragermateriaal gelijktijdig in een bepaalde verhouding op het substraat gedeponeerd, zodanig dat een homogene, fijne en bij voorkeur poreuze verdeling van het katalysatormateriaal wordt verkregen in de gedeponeerde katalysatorlaag,

- 5 terwijl deze katalysatorlaag bepaalde gewenste chemische eigenschappen bezit. Het dragermateriaal kan bijvoorbeeld een metaaloxide of halfgeleideroxide omvatten dat direct geschikt is voor het dragen van het katalytisch actieve materiaal. Daarnaast kan het te deponeren dragermateriaal een metaal of halfgeleider omvatten, welk materiaal pas na
10 een oxidatie-stap gewenste drager-eigenschappen verkrijgt. De chemische samenstelling van het op de substraten gedeponeerde materiaal is door toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding goed instelbaar.

Verrassenderwijs zijn goed hechtende lagen van dragermaterialen op vaste substraatoppervlakken aan te brengen met de werkwijze volgens
15 de uitvinding, in het bijzonder op metaaloppervlakken. Toepassing van dragermaterialen als titaandioxide en zirkoondioxide zijn daarbij bijvoorbeeld aantrekkelijk, omdat deze materialen tegen (sterk) alkalische oplossing bestand zijn.

Doordat het plasma door ten minste één plasma-cascadebron wordt
20 gegenereerd, kan een hoge depositiesnelheid van het depositiemateriaal worden verkregen. Bovendien maakt toepassing van deze bron een in-line werkwijze mogelijk voor het vervaardigen van katalysatoren. Daardoor kunnen de katalysatoren in relatief grote aantallen met hoge snelheid worden geproduceerd.

25 Volgens een nadere uitwerking van de uitvinding wordt het genoemde depositiemateriaal buiten de ten minste ene plasmabron in de behandelingskamer aan het plasma toegevoerd.

Daardoor wordt vermeden dat het depositiemateriaal de bron intern kan vervuilen. Hiertoe kan bijvoorbeeld ten minste één vluchttige
30 verbinding van het genoemde depositiemateriaal aan het plasma worden

toegevoerd ten behoeve van de depositie. In dit geval kan de chemische samenstelling van de katalytisch actieve laag goed worden beheerst door toevoer van de vluchtige verbinding van het katalytisch actieve element in te stellen. Een voorbeeld is een vluchtige aluminiumverbinding en een 5 edelmetaalverbinding, zoals bijvoorbeeld een platinaverbinding. In aanwezigheid van een geringe hoeveelheid waterdamp of zuurstof kan het aluminium hetzij tijdens het transport naar het te bedekken oppervlak of na aanbrengen op het oppervlak worden geoxideerd tot aluminiumoxide, dat als drager voor het edelmetaal fungeert. Door de dampspanning van de 10 gasvormige verbindingen der aan te brengen elementen in te stellen kan men de chemische samenstelling van de aan te brengen laag beheersen. De vluchtige verbinding kan tevens een precursor-materiaal bevatten dat in te deponeren materiaal kan decomponeren.

Volgens een voordelige uitwerking van de uitvinding wordt ten 15 minste één sputterelekrode die het genoemde depositiemateriaal omvat, in de behandelingskamer opgesteld, waarbij het plasma in contact wordt gebracht met elke sputterelekrode om het substraat met het materiaal van de elektrode te sputteren.

Op deze manier kan het depositiemateriaal eenvoudig op het 20 substraat worden gesputterd onder behoud van bovengenoemde voordelen. Bij voorkeur bevat de ten minste ene sputterelekrode ten minste een deel van zowel het ten minste ene katalysatormateriaal als het te deponeren dragermateriaal. Door de gewichtsverhouding van de verschillende materialen in de elektrode in te stellen, kan de chemische samenstelling van 25 de katalytisch actieve laag goed worden beheerst. Zonodig kan men zelfs uitgaan van een mengsel van poeders der gewenste metalen. Een belangrijk onderscheid van de werkwijze volgens de Internationale octrooiaanvraage WO 01/96234 A2 is dat in dit geval een oxidatie van de metaalatomen kan plaatsvinden tijdens het transport door de gasfase of dadelijk na inval op 30 het te bedekken legeringsoppervlak.

Verder kan de ten minste ene sputterelektrode slechts dragermateriaal bevatten. Zo kan men een elektrode van aluminiumoxide, siliciumbioxide, titaandioxide of zirkoonoxide toepassen. Uiteraard kan men ook het overeenkomstige metaal van de beoogde drager als elektrode toepassen. Men kan de depositie van dat materiaal dan in een zuurstof bevattende gasatmosfeer uitvoeren. Omdat titaandioxide en zirkoonoxide zeer gunstige eigenschappen als katalysatordrager hebben, terwijl het lastig is dergelijke dragers tot geschikte gevormde lichamen te verwerken, is deze uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding zeer aantrekkelijk.

5 In dit geval kunnen bijvoorbeeld gasvormige verbindingen van te deponeren katalytisch actieve componenten in het plasma worden gevoerd, bijvoorbeeld via in de elektrode aangebrachte toevoerkanaal. Na depositie kan dan een thermische behandeling bij een verhoogde temperatuur in een waterstofstroom worden uitgevoerd ten behoeve van een selectieve reductie

10 van het katalytische actieve element tot het metaal, terwijl het dragermateriaal niet wordt gereduceerd.

Vooral bij het aanbrengen van complexe katalysatorsystemen, zoals uitlaatgaskatalysatoren, die een reeks verschillende metalen en oxiden bevatten, zijn de werkwijzen volgens de uitvinding zeer aantrekkelijk. Het is verrassend dat de werkwijze volgens de uitvinding goede poreuze lagen kan opleveren, waarin het katalytische actieve element(en) goed toegankelijk is (zijn) voor reactanten. Vooral na reductie van eventueel gevormde metaaloxiden tot de overeenkomstige metalen heeft men een zeer aantrekkelijk gestructureerde laag.

25 Het is verrassend dat men volgens de verschillende uitvoeringsvormen van de werkwijze volgens de uitvinding bovendien goed hechtende, poreuze, katalytisch actieve lagen op metaal- of legeringsoppervlakken kan aanbrengen. Volgens een speciale uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding brengt men dan 30 ook katalytisch actieve lagen op metaal- of legeringsoppervlakken aan.

Wanneer de katalytisch actieve component een metaal of legering is, is in het algemeen na de depositie op het vaste oppervlak een reducerende behandeling nodig. Gebleken is dat de reductie zeer goed is uit te voeren door het bedekte substraat in een atmosfeer van een reducerend gas te verhitten. Volgens een voorkeursvorm van de werkwijze volgens de uitvinding wordt deze reductie uitgevoerd bij verhoogde temperatuur in een gasstroom van een bepaalde hoeveelheid waterstof in een inert gas, zoals stikstof of argon.

Volgens een bij voorkeur toegepaste vorm van de werkwijze volgens de uitvinding worden gegolfde metaal- of legeringsplaten bedekt met een poreuze laag van bijvoorbeeld aluminiumoxide, titaandioxide of zirkoonoxide, waarin edelmetalen, zoals platina, palladium, en/of rhodium zijn aangebracht. Dergelijke platen worden vervolgens tot een vorm verwerkt die geschikt is om als uitlaatgas katalysator te worden toegepast.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een inrichting die wordt gekenmerkt door de maatregelen van conclusie 35. Met deze inrichting kunnen katalysatoren relatief snel en met een hoge uniformiteit over een groot oppervlak, worden vervaardigd. Toepassing van de plasma-cascadebron biedt daarbij bovengenoemde voordelen.

Nadere uitwerkingen van de uitvinding zijn beschreven in de volgconclusies. Thans zal de uitvinding worden verduidelijkt aan de hand van twee uitvoeringsvoorbeelden en de tekening. Daarin toont:

fig. 1 een schematisch doorsnede-aanzicht van een eerste uitvoeringsvoorbeeld van een inrichting voor het vervaardigen van een katalysator;

fig. 2 een detail van het in fig. 1 weergegeven doorsnede-aanzicht, waarin de plasma-cascadebron is weergegeven; en

fig. 3 een tweede uitvoeringsvoorbeeld van de uitvinding.

Figuren 1 en 2 tonen een inrichting voor het vervaardigen van een katalysator. De in de figuren 1 en 2 getoonde inrichting is voorzien van een

PECVD behandelingskamer 2 waarop een DC (direct current) plasma-cascadebron 3 is aangebracht. De DC plasma-cascadebron 3 is ingericht om met gelijkspanning een plasma P te genereren. De inrichting is voorzien van een substraathouder 8 om één substraat 1 tegenover een uitstroomopening 4 van de plasmabron 3 in de behandelingskamer 2 te houden.

Zoals is fig. 2 is weergegeven, is de plasma-cascadebron 3 voorzien van een kathode 10 die zich in een bronkamer 11 bevindt en een anode 12 die zich aan een naar de behandelingskamer 2 toegekeerde zijde van de bron 3 bevindt. De bronkamer 11 mondt via een relatief nauw kanaal 13 en de genoemde plasma-uitstroomopening 4 uit in de behandelingskamer 2. De inrichting is zodanig gedimensioneerd dat de afstand L tussen het substraat 1 en de plasma-uitstroomopening 4 circa 200 mm – 300 mm bedraagt. Daardoor kan de inrichting relatief compact worden uitgevoerd. Het kanaal 13 wordt begrensd door onderling elektrisch van elkaar geïsoleerde cascadeplaten 14 en de genoemde anode 12. Tijdens gebruik wordt de behandelingskamer 2 op een relatief lage druk gehouden, in het bijzonder lager dan 50 mbar, en bij voorkeur lager dan 5 mbar. Vanzelfsprekend dienen onder andere de behandeldruk en de afmetingen van de behandelingskamer daarbij zodanig te zijn dat depositie nog kan plaatsvinden. In de praktijk blijkt de behandeldruk bij een behandelingskamer van het onderhavige uitvoeringsvoorbeeld hiertoe ten minste circa 0,1 mbar te bedragen. De voor het verkrijgen van de genoemde behandeldruk benodigde pompmiddelen zijn niet in de tekening weergegeven. Tussen de kathode 10 en anode 12 van de bron 3 wordt een plasma gegenereerd, bijvoorbeeld door ontsteking van een zich daartussen bevindend edelgas, zoals argon. Wanneer het plasma in de bron 3 is gegenereerd, is de druk in de bronkamer 11 hoger dan de druk in de behandelingskamer 5. De druk in de bronkamer kan bijvoorbeeld in hoofdzaak atmosferisch zijn en liggen in het bereik van 0,5-1,5 bar. Doordat de druk in de behandelingskamer 2 aanzienlijk lager is dan de druk in de

bronkamer 11 expandeert een deel van het gegenereerd plasma P zodanig, dat het zich via het relatief nauwe kanaal 7 vanuit de genoemde uitstroomopening 4 tot in de behandelingskamer 2 uitstrekt om contact te maken met het oppervlak van het substraat 1.

5 De inrichting is voorzien van een gastoevoerkanaal 7 om een debiet van een gas A aan het plasma P in de anodeplaat 12 van de bron 3 toe te voeren. Het gas A kan bijvoorbeeld een te deponeren katalysatormateriaal omvatten. Verder omvat de inrichting een sputterelekrode 6 die in de behandelingskamer 2 is opgesteld. In de figuur is de sputterkathode 6 op afstand van de cascadebron 3 opgesteld. Echter, deze kathode 6 kan zich tevens nabij de cascadebron 3 bevinden of tegen die bron 3 aanliggen. De sputterelekrode 6 bevat ten minste één op het substraat te sputteren materiaal B, bijvoorbeeld een dragermateriaal. De sputterelekrode 6 is zodanig opgesteld, dat het door de plasmabron 3 gegenereerde plasma P 10 tijdens gebruik het materiaal B van de sputterelekrode 6 op het substraat 1 sputtert. Hiertoe is de elektrode 6 uitgevoerd als een cilindrisch lichaam met een concentrische doorgang 9 waardoorheen het plasma P zich tijdens gebruik vanaf de bron 3 naar het substraat 1 uitstrekt. Ten behoeve van het sputteren kan de elektrode 6 tijdens gebruik onder een zodanige elektrische 15 spanning worden gezet, dat plasma-ionen op de elektrode 6 inslaan en elektrodemateriaal B ejecteren. Daarnaast kunnen plasma-ionen van zichzelf op de elektrode 6 inslaan door een inherent hoge kinetische energie 20 van die ionen van het expanderende plasma P. In het onderhavige uitvoeringsvoorbeeld zijn de sputterelekrode 6 en het gastoevoerkanaal 7 25 gescheiden van elkaar weergegeven. Daarnaast kunnen het gastoevoerkanaal 7 en de sputterelekrode bijvoorbeeld geïntegreerd zijn uitgevoerd om de materialen A en B op in hoofdzaak dezelfde locatie aan het plasma P toe te voeren.

Tijdens gebruik van het in figuren 1 en 2 weergegeven 30 uitvoeringsvoorbeeld, worden de materialen A en B op het in de

behandelingskamer 2 opgestelde substraat 1 gedeponeerd. Het door het kanaal 7 toegevoerde materiaal A wordt door het uit de bron 3 stromende plasma P meegenomen en op het substraat 1 gedeponeerd. Het materiaal B van de elektrode 6 wordt tegelijkertijd door sputteren aan het substraat 1 toegevoerd. Door deze werkwijze kan op het substraat 1 een katalysatorlaag, bevattende de materialen A en B, op zeer uniforme wijze worden aangebracht. Aangezien de plasma-cascadebron onder gelijkspanning werkt om het plasma op te wekken, kan de katalysatorlaag eenvoudig, in hoofdzaak zonder bijregeling tijdens depositie, met een constante groeisnelheid worden gegroeid. Dit is voordelig ten opzichte van toepassing van een op HF werkende plasmabron, waarbij continue bijregeling doorgaans wel nodig is. Verder kan met een de DC plasma-cascadebron 3 een relatief hoge depositiesnelheid worden verkregen. Tijdens de depositie van de materialen A, B kan het substraat 1 verder op een bepaalde elektrische potentiaal zijn gebracht, zoals door DC, gepulste DC en/of RF biasing, bijvoorbeeld om homogeniteit van de depositie verder te bevorderen. Daarnaast kan het substraat 1 op een bepaalde behandelingstemperatuur zijn gebracht door niet weergegeven, uit de praktijk bekende verwarmingsmiddelen.

Figuur 3 toont een tweede uitvoeringsvoorbeeld van een inrichting voor het vervaardigen van een katalysator. Het tweede uitvoeringsvoorbeeld is ingericht om katalysatormateriaal en dragermateriaal in-line op een substraatweb in de vorm van een lang, plaatvormig, oprolbaar substraat 101 te deponeren. Deze inrichting is voorzien van een substraattoevoerrol 110 waarop de substraatplaat 101 is gewikkeld. De toevoerrol 110 is ingericht om de plaat 101 tijdens gebruik aan een behandelingskamer 102 toe te voeren. Verder omvat de inrichting een afvoerrol om het oprolbare substraat 101 van de behandelingskamer 102 af te voeren. Tussen de toevoerrol 110 en de behandelingskamer 102 is een met elkaar samenwerkend paar walsen 112 opgesteld om het van de

toevoerrol 110 afgerolde substraat 101 te deformeren. Samenwerkende en op de substraatplaat 101 aangrijpende buitenomtrekken van de walsen 112 zijn voorzien van in elkaar grijpende tanden, zodanig dat de walsen 112 de plaat 101 tijdens gebruik kartelen.

- 5 Het tweede uitvoeringsvoorbeeld is voorzien van twee voorkamers 109 die aan weerszijden van de behandelingskamer 102 zijn opgeteld. De behandelingskamer 102 wordt door een wand 104 van de voorkamers 109 gescheiden. De genoemde wand 104 van de behandelingskamer 102 is voorzien van doorgangen 105 voor transport van de substraatplaat 101
- 10 tussen die behandelingskamer 102 en de voorkamers 109. In elke doorgang 105 zijn twee tegenover elkaar opgestelde binnendoorvoer-kartelrollen 106 opgesteld, waarvan buitenomtrekken zijn voorzien van tanden die op de kartels van de plaat 101 aangrijpen. De wand 104 van de kamer 102 is verder voorzien van verzwenkbare, zich naar de binnendoorvoer-kartelrollen
- 15 106 uitstrekende afsluitflappen 108 om een goede aansluiting tussen die kartelrollen 106 en de kamerwand 104 te verkrijgen. Elke voorkamer 109 is voorzien van pompmiddelen 113 om die kamer 109 op een relatief lage druk te houden. Een buitenwand 114 van elke voorkamer 109 is eveneens voorzien van een doorgang 115 om de substraatplaat 101 in en uit die
- 20 voorkamer 109 te voeren van resp. naar een omgeving. In elk van de laatstgenoemde doorgangen 115 zijn twee tegenover elkaar opgestelde buitendoorvoer-kartelrollen 116 opgesteld, welke met buitenomtrekken op de kartels van de plaat 101 aangrijpen. Elke voorkamer 109 is verder voorzien van afsluitflappen 108 om een goede aansluiting tussen deze buitendoorvoer-kartelrollen 106 en de kamerbuitenwand 114 te verkrijgen.
- 25 Tenslotte zijn in elke voorkamer 109 tussenkartelrollen 117 opgesteld, die de buitendoorvoer-rollen 116 mechanisch aan de binnendoorvoer-rollen 106 koppelen. De door de doorvoer-rollen 106, 116 verschafte transportdoorgang om de plaat 101 vanuit een omgeving in de behandelingskamer 102 te
- 30 brengen en vice-versa sluit relatief nauw op de plaat 101 aan, zodat relatief

weinig omgevingslucht de behandelingskamer 102 kan bereiken. Daardoor kan de druk in de behandelingskamer 102 relatief laag worden gehouden ten opzichte van een omgevingsdruk.

De behandelingskamer 102 is voorzien van twee plasma-
5 cascadebronnen 103, 103' die zijn ingericht om twee plasma's P, P' op te wekken. De cascadebronnen 103, 103' zijn bovendien zodanig opgesteld, dat deze bronnen 103, 103' tijdens gebruik op van elkaar afgekeerde substraatoppervlakken van het in de behandelingskamer 102 gevoerde substraat 101 zijn gericht om beide substraatoppervlakken in contact met 10 plasma P, P' te kunnen brengen. Nabij elke plasmabron 103, 103' is een gasdouchekop 120 in de behandelingskamer 102 opgesteld om een te deponeren materiaal aan de respectieve plasma's P, P' toe te voeren. Verder is nabij elke plasma-cascadebron 103, 103' een aparte sputterbron 121, 121' opgesteld om materiaal op het substraat 101 via een sputterproces te 15 deponeren. De behandelingskamer 102 omvat voorts pompmiddelen 119 om die kamer op een gewenste, lage druk te houden.

In de behandelingskamer 102 is tegenover elke plasmabron 103, 103' een verwarmbare substraatpositioneringsrol 118, 118' opgesteld om het in de behandelingskamer 102 gevoerde substraat 101 langs de respectieve 20 plasmabron P, P' te leiden en op een gewenste behandelingstemperatuur te brengen en/of houden. Door de opstelling van de positioneringsrollen 118, 118' en de plasmabronnen 103, 103' kan materiaal op beide zijden van de substraatplaat 101 in de behandelingskamer 102 worden gedeponeerd.

Tijdens gebruik van het tweede uitvoeringsvoorbeeld wordt de 25 substraatplaat 101 door de toevoerrol 110 aan het walsenpaar 112 toegevoerd. De plaat 101 wordt vervolgens door dit walsenpaar 112 voorzien van kartels. Daarna wordt de plaat 101 via de rechts in de figuur 3 weergegeven voorkamer 109a in de behandelingskamer 102 gebracht. In de behandelingskamer 102 worden katalysatormateriaal en dragermateriaal 30 bij de ene positioneringsrol 118 op de ene zijde van de gekartelde plaat 101

gedeponeerd. Depositie van het katalysatormateriaal geschieft bij voorkeur onder invloed van het plasma P van de ene plasma-cascadebron 103.

Daardoor kan een hoge uniformiteit en een optioneel goede porositeit van de gedeponeerde katalysatorlaag worden verkregen. De sputterbron 121 kan 5 tegelijkertijd dragermateriaal op de substraatplaat 101 deponeren.

Depositie van materiaal door de plasmabron 103 en de sputterbron 121 kan eenvoudig op elkaar worden afgestemd om gewenste chemische en morfologische eigenschappen van de katalysatorlaag te verkrijgen.

Na de depositie van materiaal op de ene zijde wordt de andere zijde 10 van de substraatplaat 101 op overeenkomstige wijze door de andere plasmabron 103' en sputterbron 121' behandeld om op die zijde een katalysatorlaag te deponeren. Tijdens de behandeling van de plaat 101 kunnen de positioneringsrollen 118, 118' op een gewenste behandelingstemperatuur zijn gebracht door niet weergegeven 15 verwarmingsmiddelen, opdat de plaat 101 een gewenste depositietemperatuur verkrijgt. De plaat 101 wordt na de behandeling via de linker voorkamer 109b uit de behandelingskamer 102 afgevoerd en om de afvoerrol 111 opgerold.

Met het tweede uitvoeringsvoorbeeld kan een katalysator volgens 20 een in-line proces worden vervaardigd, hetgeen uit commercieel oogpunt zeer aantrekkelijk is. Bovendien kan de samenstelling van de katalysator goed worden beheerst. Voordelen van toepassing van de cascadebronnen 103, 103' zijn reeds in het bovenstaande uiteengezet. De van 25 katalysatormateriaal voorziene, gekartelde plaat 101 kan eenvoudig verder worden verwerkt om als katalysator dienst te doen. Zo kunnen delen van de plaat 101 eenvoudig worden tot compacte proporties worden opgevouwen, bijvoorbeeld tot cilindrische katalysator-reactoren.

Het spreekt vanzelf dat de uitvinding niet is beperkt tot de beschreven uitvoeringsvoorbeelden. Diverse wijzigingen zijn mogelijk binnen 30 het raam van de uitvinding zoals verwoord in de navolgende conclusies.

Zo kan het substraat bijvoorbeeld dragermateriaal, zoals een geoxideerd metaal en/of geoxideerde halfgeleider, omvatten, bijvoorbeeld aluminiumoxide, siliciumdioxide, titaandioxide en/of zirkoonoxide.

Daarnaast kan het substraat een tot een dragermateriaal oxideerbaar materiaal omvatten. In het laatste geval kan de depositie in een zuurstof bevattende omgeving worden uitgevoerd ter oxidatie van dat substraatmateriaal.

Daarnaast kan de sputterelekrode bijvoorbeeld zijn voorzien van fluïdumtoevoerkanalen om genoemde vluchige verbindingen van aan te brengen katalytisch actieve componenten in het plasma te brengen.

De sputterkathode kan verder op diverse manieren zijn uitgevoerd, en bijvoorbeeld een planaire, buisvormige, U-vormige kathode omvatten of in een combinatie van deze of andere kathodevormen zijn uitgevoerd.

Het te deponeren dragermateriaal kan verder gelijk zijn aan het materiaal van het substraat of daarvan verschillen.

Verder kan een vluchige verbinding in de behandelingskamer worden gebracht om op het substraat te worden geponeerd. Een dergelijke vluchige verbinding kan bovendien ten minste één precursor-materiaal bevatten dat in te deponeren materiaal decomponeert voordat het materiaal het substraat heeft bereikt. Decompositie van dat materiaal kan bijvoorbeeld spontaan en/of onder invloed van een plasma geschieden.

Voorts kan het depositiemateriaal zodanig worden gedeponeerd, dat de chemische samenstelling van het gedeponeerde materiaal gemeten over afstanden van 5 cm, bij voorkeur over een afstand van 10 cm, meer in het bijzonder over een afstand van 20 cm, minder dan 10%, in het bijzonder minder dan 5% en meer in het bijzonder minder dan 1% verschilt. Op deze manier kan een katalysatorlaag met een zeer homogene samenstelling worden verkregen.

Verder kunnen verschillende soorten substraten van verschillende vormen worden toegepast, bijvoorbeeld harde en/of poreuse substraten van diverse materialen.

- Voorts kunnen diverse methoden worden gebruikt om een
- 5 sputterkathode te reinigen voor en na gebruik, bijvoorbeeld door de kathode met een daarvoor geschikte elektrische spanning af en toe om te polen.

Daarnaast kan de inrichting zijn voorzien van ten minste een tweede bron, zoals een plasmabron, plasma-cascadebron, opdampbron of sputterbron 121 om materiaal op het substraat 101 te deponeren. Zo kunnen

10 het ten minste een katalysatormateriaal A en het ten minste een dragermateriaal B bijvoorbeeld door aparte bronnen op het substraat 101 worden gedeponeerd, waarbij één van deze bronnen de plasma-cascadebron 103 is terwijl de andere bron bijvoorbeeld een plasmabron, plasma-cascadebron, opdampbron en/of sputterbron 121 is.

15 Wanneer waarbij het dragermateriaal een oxidisch materiaal omvat, dat doorgaans een relatief slechte warmtegeleiding heeft, is het voordeling indien het dragermateriaal tevens ten minste één warmtegeleidend materiaal omvat. Op deze manier kan de warmtegeleiding van de katalysator worden verhoogd, hetgeen bij bepaalde

20 katalysatortoepassingen gewenst is om oververhitting van de katalysator tegen te gaan. Het warmtegeleidende materiaal kan diverse geschikte materialen omvatten, bijvoorbeeld koolstof. Het warmtegeleidende deel van het dragermateriaal kan eenvoudig tijdens de vervaardiging van de katalysator via een van de beschreven methoden worden aangebracht.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het vervaardigen van een katalysator, waarbij een substraat (1; 101) in een behandelingskamer (2; 102) wordt gebracht, waarbij ten minste één plasma (P) wordt gegenereerd door ten minste één plasma-cascadebron (3; 103), waarbij ten minste één depositiemateriaal (A, B) onder invloed van het plasma (P) op het substraat (1; 101) wordt gedeponeerd.
- 5 2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij het genoemde depositiemateriaal (A, B) buiten de ten minste een plasmabron (3; 103) in de behandelingskamer (2; 102) aan het plasma (P) wordt toegevoerd.
- 10 3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarbij ten minste één vluchttige verbinding van het genoemde depositiemateriaal (A, B) aan het plasma (P) wordt toegevoerd ten behoeve van de depositie.
4. Werkwijze volgens conclusie 3, waarbij de vluchttige verbinding ten minste één precursor-materiaal bevat dat in de behandelingskamer (2; 102) in te deponeren materiaal decomponeert voordat het materiaal het substraat (1; 101) heeft bereikt.
- 15 5. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij ten minste een tweede depositiemateriaal (B) door ten minste een tweede plasma-cascadebron, een plasmabron, een opdampbron en/of een sputterbron (121) op het substraat (101) wordt gedeponeerd.
- 20 6. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij ten minste één sputterelekrode (6) die het genoemde depositiemateriaal (A, B) omvat, in de behandelingskamer (2) wordt opgesteld, waarbij het plasma (P) in contact wordt gebracht met elke sputterelekrode (6) om het substraat (1) met het materiaal (A, B) van de elektrode (6) te sputteren.
- 25 7. Werkwijze volgens conclusie 6, waarbij het plasma (P) althans gedeeltelijk door ten minste één doorgang van de ten minste een

sputterelektrode (6) wordt gevoerd om het plasma in contact met de elektrode (6) te brengen.

8. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het genoemde depositiemateriaal ten minste één katalysatormateriaal (A) 5 omvat dat, al dan niet na een activeringsbehandeling zoals een reduceerstap, katalytisch actief is.

9. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het genoemde depositiemateriaal ten minste één dragermateriaal (B) omvat, welk materiaal van zichzelf of na een verdere behandeling geschikt is om 10 katalysatormateriaal te dragen.

10. Werkwijze volgens conclusies 8 en 9, waarbij het ten minste een katalysatormateriaal (A) en het ten minste een dragermateriaal (B) door verschillende bronnen (103, 103', 121, 121') op het substraat (101) worden gedeponeerd.

15 11. Werkwijze volgens althans conclusies 6, 8 en 9, waarbij de ten minste een sputterelektrode (6) ten minste een deel van zowel het genoemde katalysatormateriaal (A) als het genoemde dragermateriaal (B) bevat.

12. Werkwijze volgens conclusie 11, waarbij de sputterelektrode (6) samengeperste poeders van de genoemde, op het substraat (1) te deponeren 20 materialen (A, B) bevat.

13. Werkwijze volgens althans conclusie 11, waarbij de ten minste een sputterelektrode (6) een legering van het genoemde katalysatormateriaal (A) en het genoemde dragermateriaal (B) bevat.

14. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het substraat (101) plaatmateriaal omvat.

25 15. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het substraat (101) ten minste zodanig in de behandelingskamer (102) wordt bewogen, dat telkens een ander deel van het substraat (101) contact maakt met het plasma (P).

16. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het substraat (101) vanuit een omgeving in de behandelingskamer (102) wordt gebracht en van de behandelingskamer (102) naar de omgeving wordt afgevoerd terwijl het depositiemateriaal in de behandelingskamer (102) op het substraat (101) wordt gedeponeerd.
- 5 17. Werkwijze volgens althans conclusie 1, waarbij het substraat (1; 101) in hoofdzaak niet-poreus is.
18. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het substraat (1; 101) ten minste één dragermateriaal (B) omvat.
- 10 19. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het substraat (1; 101) ten minste een metaal en/of legering omvat.
20. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het substraat (1; 101) Fecralloy omvat.
21. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het substraat (1; 101) gegolfd materiaal omvat.
- 15 22. Werkwijze volgens althans conclusie 1, waarbij het substraat (1; 101) in hoofdzaak poreus is.
23. Werkwijze volgens ten minste conclusie 9, waarbij het genoemde dragermateriaal (B) een metaal omvat.
- 20 24. Werkwijze volgens ten minste conclusie 9, waarbij het genoemde dragermateriaal (B) een geoxideerd metaal omvat.
25. Werkwijze volgens ten minste conclusie 9, waarbij het genoemde dragermateriaal (B) een halfgeleider omvat.
26. Werkwijze volgens ten minste conclusie 9, waarbij het genoemde dragermateriaal (B) een geoxideerde halfgeleider omvat.
- 25 27. Werkwijze volgens conclusie 24 en/of 26, waarbij het dragermateriaal (B) tevens een warmtegeleidend materiaal, zoals koolstof, bevat.

28. Werkwijze volgens althans conclusie 8, waarbij het ten minste een katalysatormateriaal (A) nikkel, koper, palladium, rhodium, platina en/of ijzer omvat
29. Werkwijze volgens ten minste conclusies 8 en 9, waarbij het
5 depositiemateriaal (A, B) zodanig wordt gedeponeerd, dat de chemische samenstelling van het gedeponeerde materiaal gemeten over afstanden van 5 cm, bij voorkeur over een afstand van 10 cm, meer in het bijzonder over een afstand van 20 cm, minder dan 10%, in het bijzonder minder dan 5% en meer in het bijzonder minder dan 1% verschilt.
- 10 30. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij een reduceerstap wordt uitgevoerd bij een verhoogde temperatuur ten behoeve van reductie van op het substraat (1; 101) gedeponeerd materiaal (A).
31. Werkwijze volgens conclusie 30, waarbij de reduceerstap wordt uitgevoerd onder invloed van waterstof.
- 15 32. Werkwijze volgens conclusie 31, waarbij een inert gas, zoals stikstof of argon, dat waterstof bevat, aan het substraat (1; 101) wordt toegevoerd ten behoeve van de reductie.
33. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het substraat (1; 101) op een bepaalde elektrische potentiaal wordt gebracht,
20 bijvoorbeeld door DC, gepulste DC en/of RF biasing.
34. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het substraat (1; 101) op een bepaalde behandelingstemperatuur wordt gebracht.
35. Inrichting voor het vervaardigen van een katalysator, waarbij de
25 inrichting is voorzien van ten minste één plasma-cascadebron (3; 103) om ten minste één plasma (P) op te wekken, waarbij de inrichting middelen (6, 7) omvat om depositiemateriaal (A, B) in elk plasma (P) te brengen, waarbij de inrichting tevens is voorzien van substraatpositioneringsmiddelen (8; 118) om ten minste een deel van een substraat (1; 101) in een zodanige

positie in een behandelingskamer (2; 102) te brengen en/of houden, dat het substraat (1; 101) contact met het genoemde plasma (P) maakt.

36. Inrichting volgens conclusie 35, waarbij de inrichting is voorzien van ten minste één sputterelekrode (6) welke te deponeren

5 depositiemateriaal (A, B) bevat, waarbij de sputterelekrode zodanig is opgesteld, dat het door de ten minste ene plasmabron (3) gegenereerde plasma (P) tijdens gebruik materiaal (A, B) van de sputterelekrode (6) op het substraat (1) sputtert.

37. Inrichting volgens conclusie 36, waarbij elke sputterelekrode (6)

10 stroomafwaarts van de ten minste ene plasmabron (3) is opgesteld, waarbij ten minste ene sputterelekrode (6) is voorzien van ten minste één plasmadoorgang om het plasma (P) vanuit de bron (3) naar het substraat (1) door te laten.

38. Inrichting volgens conclusie 36 of 37, waarbij de sputterelekrode

15 (6) tegen de bron (3) aan ligt.

39. Inrichting volgens één van de conclusies 35-38, waarbij de inrichting is voorzien van ten minste één fluïdumtoevoerkanaal (7; 120) om een zich in een vluchtige toestand bevindende, te deponeren materiaal aan het plasma (P) toe te voeren.

20 40. Inrichting volgens ten minste conclusies 36 en 39, waarbij de ten minste ene sputterelekrode (6) is voorzien van het genoemde fluïdumtoevoerkanaal.

41. Inrichting volgens ten minste conclusie 35, waarbij de inrichting is voorzien van ten minste twee plasma-casdadebronnen (103, 103') om ten

25 minste twee plasma's (P, P') te genereren, waarbij deze plasma-cascadebronnen (103, 103') en de substraatpositioneringsmiddelen (118, 118') zodanig zijn opgesteld, dat tegenoverliggende zijden van het substraat (1; 101) tijdens gebruik contact maken met de door die cascadebronnen (103, 103') gegenereerde plasma's (P, P') om materiaal op de tegenoverliggende

30 zijden van het substraat (101) te deponeren.

43. Inrichting volgens ten minste conclusie 35, waarbij de inrichting is voorzien van een substraattoevoerrol (110) resp. afvoerrol (111) voor toevoer resp. afvoer van een oprolbaar substraat (101), zoals een web en/of plaatvormig substraat, aan resp. van de behandelingskamer (102).

5 44. Inrichting volgens ten minste conclusie 35, waarbij een wand (104) van de behandelingskamer (102) is voorzien ten minste één doorgang (105) om het substraat (101) in en/of uit die kamer (102) te voeren.

45. Inrichting volgens conclusie 44, waarbij althans een deel van de ten minste ene doorgang (105) van de behandelingskamerwand (104) wordt begrensd door tegen over elkaar opgestelde doorvoerrollen (106), welke doorvoerrollen (106) zijn ingericht om op een zich tijdens gebruik daartussen bevindend deel van het substraat (101) aan te grijpen ten behoeve van het doorvoeren van het substraat (101).

10 46. Inrichting volgens ten minste conclusie 43, waarbij de inrichting is voorzien van deformatiemiddelen (112) om het van de toevoerrol (110) afgerolde substraat (101) te deformeren.

47. Inrichting volgens conclusie 46, waarbij de deformatiemiddelen (112) zijn ingericht om het substraat (101) te golven en/of kartelen.

15 48. Inrichting volgens ten minste conclusie 35, waarbij de inrichting is voorzien van middelen om materiaal op het substraat (1; 101) op te dampen.

49. Inrichting volgens ten minste conclusie 35, waarbij de inrichting is voorzien van ten minste één aparte sputterbron (121) om materiaal op het substraat (101) te sputteren.

50. Katalysator, voorzien van ten minste één dragermateriaal (B) en ten minste één katalysatormateriaal (A), waarbij het dragermateriaal een oxidisch materiaal omvat, waarbij het dragermateriaal tevens ten minste één warmtegeleidend materiaal omvat.

51 Katalysator volgens conclusie 50, waarbij het warmtegeleidend materiaal koolstof omvat.

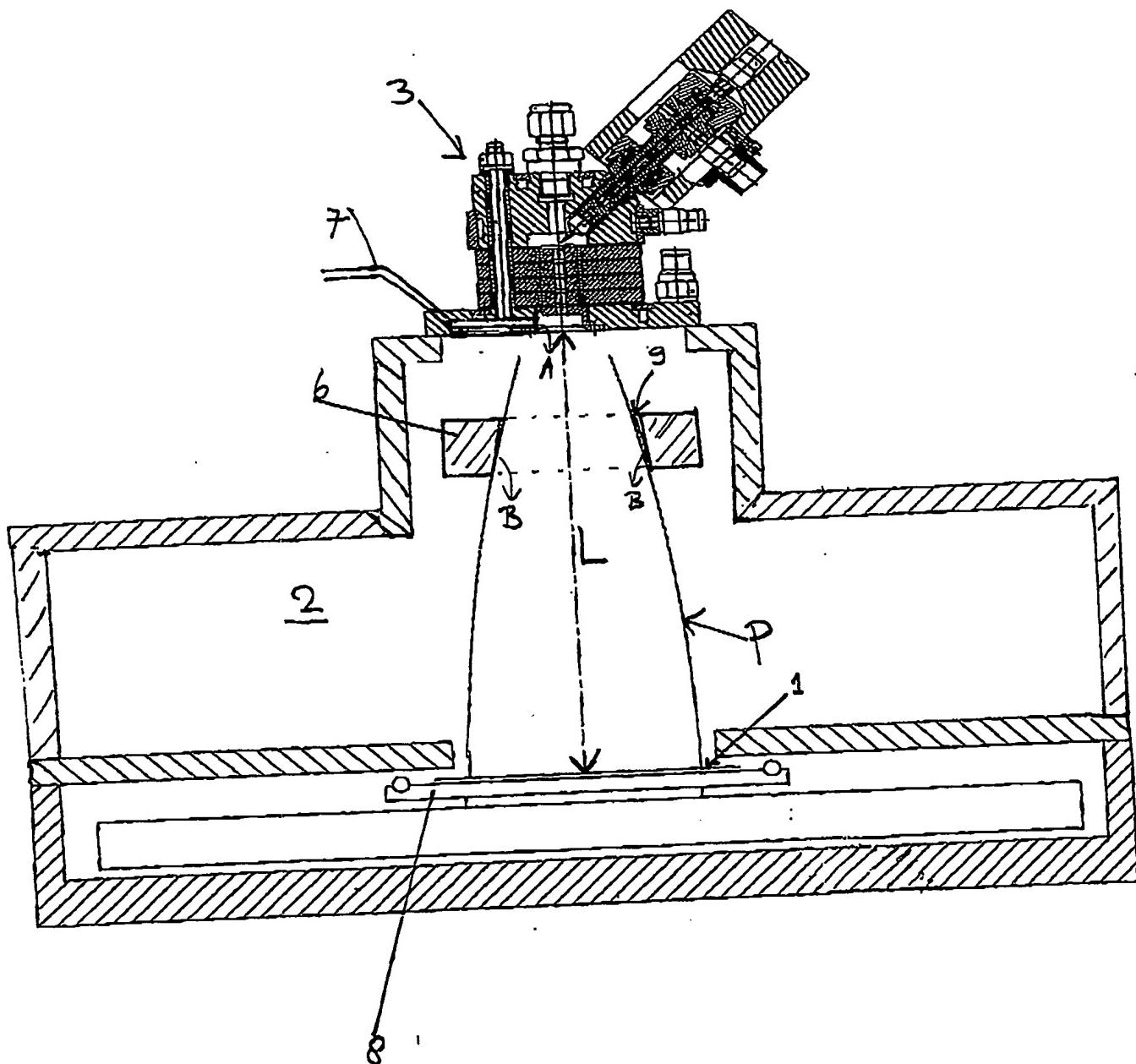


Fig. 1

20023

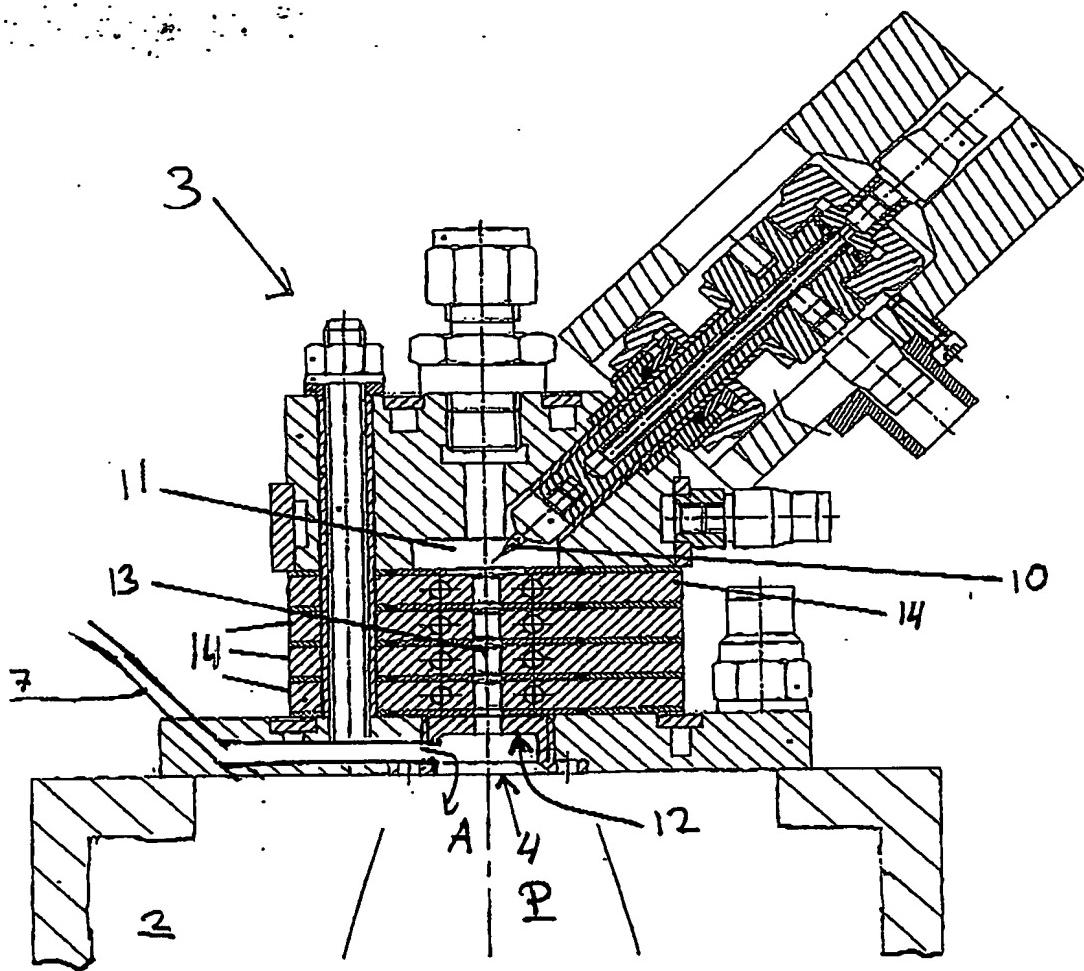
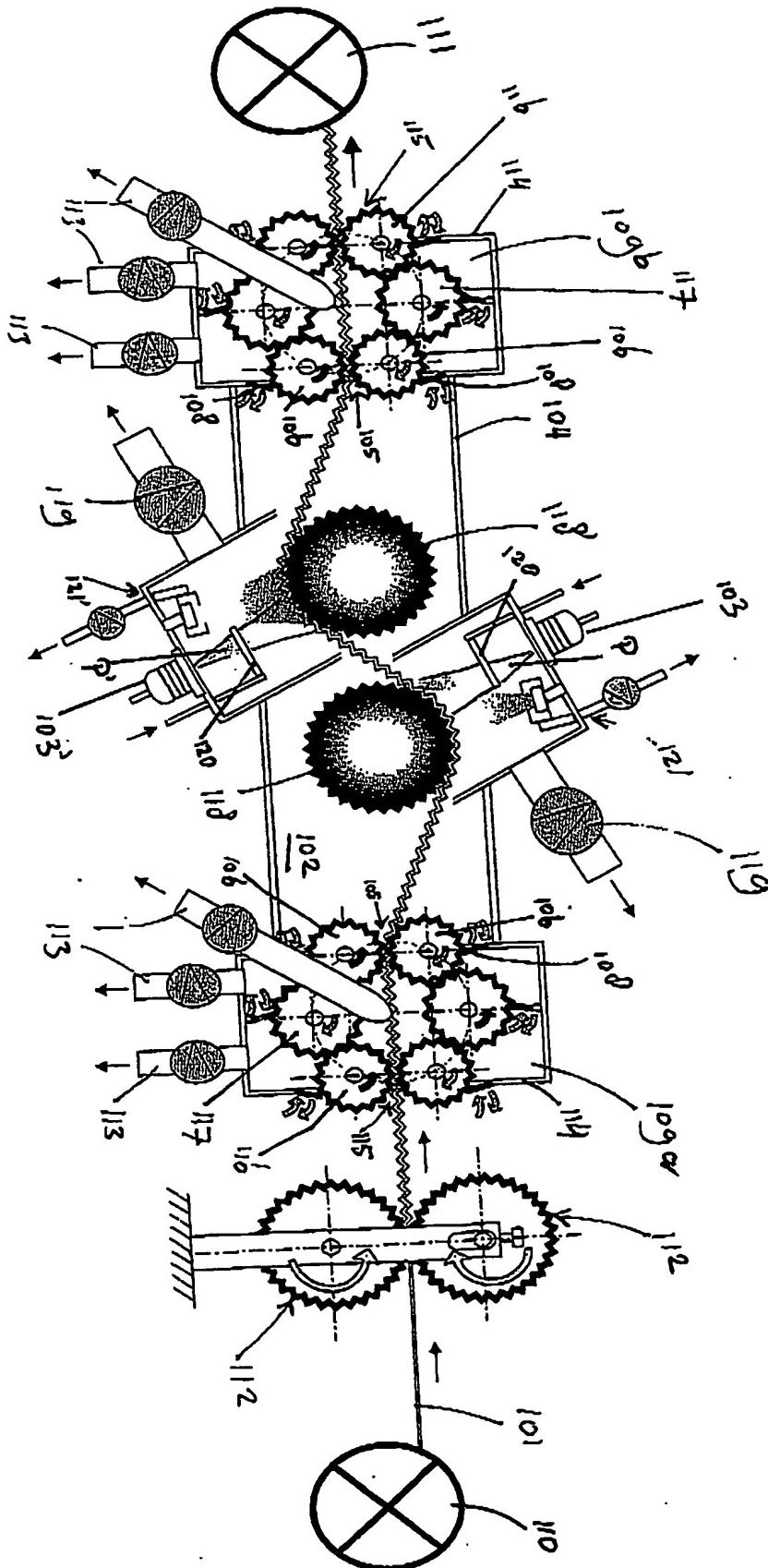


Fig. 2

1020923

Fig. 3



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.